

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-313305

(43)Date of publication of application : 25.10.2002

(51)Int.Cl.

H01M 2/16
// H01M 10/06

(21)Application number : 2001-119920

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.04.2001

(72)Inventor : NAGAKUBO SHUHEI

SUGIYAMA MASASHI

ASADA ATSUSHI

(54) SEPARATOR FOR USE IN LEAD ACID BATTERY AND LEAD ACID BATTERY USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator for use in a lead acid battery high in mechanical strength, excellent in assembling workability and free to thin it, long in battery longevity as excellent in a hydrophilic property and liquid retentivity, excellent in a restraining effect of dendrite growth and capable of easily working on a bag type separator by thermal fusion, mechanical sealing, etc.

SOLUTION: This separator for use in the lead acid battery is constituted of glass fiber and organic fiber with inorganic oxide coated on its surface. The lead acid battery uses this separator for use in the lead acid battery.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-313305

(P2002-313305A)

(43)公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	L 5 H 0 2 1
			P 5 H 0 2 8
			P
// H 0 1 M 10/06		10/06	Z

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 7 頁)

(21)出願番号	特願2001-119920(P2001-119920)	(71)出願人	000004008 日本板硝子株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
(22)出願日	平成13年4月18日(2001. 4. 18)	(72)発明者	長久保 周平 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内
		(73)発明者	杉山 昌司 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号 日本板硝子株式会社内
		(74)代理人	100086911 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 鉛蓄電池用セパレータ及びそれを用いた鉛蓄電池

(57)【要約】

【課題】 機械的強度が高く、組立作業性に優れ、薄型化が可能な鉛蓄電池用セパレータであって、親水性、保液性に優れるため電池寿命が長く、デンドライト成長の抑制効果にも優れ、また、熱融着やメカニカルシール等による袋状セパレータへの加工も容易に行える鉛蓄電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 ガラス繊維と、表面に無機酸化物をコートした有機繊維とから構成される鉛蓄電池用セパレータ。この鉛蓄電池用セパレータを用いた鉛蓄電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス繊維及び有機繊維から構成される鉛蓄電池用セパレータにおいて、

該有機繊維は、表面に無機酸化物をコートした有機繊維であることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項2】 請求項1において、該鉛蓄電池用セパレータ中の、該無機酸化物をコートした有機繊維の含有割合が1～95重量%であることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項3】 請求項1又は2において、該ガラス繊維が平均繊維径2 μ m以下の微細ガラス繊維であることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項において、該有機繊維の平均繊維径が0.2～30 μ mであることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1項において、該無機酸化物が、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、シリカ、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化亜鉛、チタン酸カリウム及び酸化マンガンよりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項6】 請求項5において、該無機酸化物がシリカであることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項において、該有機繊維の表面に該無機酸化物微粒子の集合による多孔質層が形成されていることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項8】 請求項7において、該無機酸化物微粒子の粒径が1～100nmであり、該多孔質層の厚みが10nm以上で該有機繊維の繊維径の1/4以下であることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項9】 請求項1ないし8のいずれか1項において、該有機繊維がポリオレフィン系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維及び天然バレー繊維よりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項10】 請求項9において、該有機繊維がポリオレフィン系繊維であるポリプロピレン又はポリエチレン繊維であることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項11】 請求項1ないし10のいずれか1項において、該無機酸化物をコートした有機繊維に対する無機酸化物の重量割合が3～30重量%であることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれか1項において、該ガラス繊維と該無機酸化物をコートした有機繊維とを混合し、抄造してなることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項13】 請求項1ないし11のいずれか1項に

おいて、該ガラス繊維よりなるマットと、該無機酸化物をコートした有機繊維の不織布とを積層してなることを特徴とする鉛蓄電池用セパレータ。

【請求項14】 請求項1ないし13のいずれか1項に記載の鉛蓄電池用セパレータを用いて構成された鉛蓄電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラス繊維と有機繊維とで構成された鉛蓄電池用セパレータとこの鉛蓄電池用セパレータを用いて構成された鉛蓄電池に係り、特に、表面の親水性が高い有機繊維を用いた鉛蓄電池用セパレータと、この鉛蓄電池用セパレータを用いることによりハイレート特性の向上、長寿命化、大容量化を可能とした鉛蓄電池に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、密閉型鉛蓄電池用セパレータとしては、主にガラス繊維から構成されるシート状セパレータが用いられている（特開平4-106869号公報）。

【0003】近年、鉛蓄電池の高出力化に伴い、ハイレート特性を向上させるために薄型のセパレータが要求されている。ところが、ガラス繊維を主成分として構成されるセパレータでは引張強度や貫通強度等の機械的強度が低く、薄型のガラス繊維製セパレータでは、電池組立時の負荷でセパレータが断裂したり、極板の突起物等がセパレータを貫通して正極板と負極板が電気的に短絡（ショート）するおそれがある。

【0004】従来、ガラス繊維に有機繊維を混抄して強度を上げる方法（特開昭54-22531号公報、特開昭56-99968号公報、特公昭58-663号公報）が提案されているが、有機繊維はその表面が親水性であるため、電解液（硫酸水溶液）に対する濡れ性が悪くなり、セパレータの吸液性及び保液性が低下するという欠点がある。

【0005】これに対し、シリカ等の無機酸化物粉体をセパレータ内部に充填することにより、電解液への親和性を高める方法も提案されているが、次の①、②等の理由により、有機繊維の配合割合を低くせざるを得ず、セパレータの強度を十分に高めることは難しい。① 有機繊維自身が直接親水化されるわけではなく、繊維表面の親水性は残り、有機繊維の表面で電解液を保持することができないため、親水性、保液性の低下を十分に改善することはできない。② 無機酸化物粉体は凝集剤と共に用いられているため、セパレータ内部で無機酸化物粉体が凝集し、電解液が保持されるべき空間容積が減少する。或いは無機酸化物粉体の凝集にムラがあるため、電解液を保持する空間の分布に偏りが生じ、充放電効率が低下する。

【0006】なお、微細ガラス繊維、耐酸性有機繊維及

びシリカ粉体を用い、シリカ粉体を樹脂バインダーで固定した密閉型鉛電池用セパレータ（特開平8-130001号公報）も提案されているが、このセパレータではバインダーが電解液中に溶出して電池反応に悪影響を及ぼす可能性が高い。

【0007】ところで、電池を自動車のような振動発生源に適用する場合、振動により極板の活物質が脱落する、或いは極板が移動して正極及び負極が接触するという問題がある。セパレータを袋状化して電極を覆うことにより、これらの問題を解決することができるが、ガラス繊維のみで構成されるセパレータ、或いは有機繊維を含んでいてもその含有量が少ないセパレータでは、熱融着（ヒートシール）が不可能で、また、強度も弱いためにメカニカルシールを行うこともできず、このような袋状セパレータへの加工が困難であるという欠点もある。

【0008】また、一般に鉛蓄電池のセパレータでは、充放電を継続して行くと、次のような反応でセパレータ内部で極板由来の金属鉛が結晶成長し、これが他方の極板に到達して短絡（ショート）することが問題となっている。即ち、放電末期に、電解液中の硫酸イオンが消費され電解液が純水に近くなると、鉛イオンの溶解度が大きくなり正極と負極に生成した硫酸鉛が一部溶解する。この後に充電すると、電解液中の鉛イオンが負極で還元されて金属鉛が析出する。これがセパレータ内部で成長して針状結晶となる。この金属鉛の針状結晶は一般に「デンドライト」と呼ばれるが、このデンドライトが成長すると他方の極板に到達して短絡（ショート）してしまい、以後の充放電ができなくなる。

【0009】なお、鉛蓄電池用セパレータとは異なるアルカリ2次電池のセパレータとして、表面に酸化チタン又は酸化ジルコニウムの微粒子をコーティングした有機繊維の不織布（特開平11-315472号公報）が提案されている。しかし、アルカリ2次電池は、高濃度アルカリ電解液を用いるものであり、本発明が対象とする硫酸水溶液を電解液とし、高い耐酸性が要求される鉛蓄電池用セパレータとはその要求性能において全く異なる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、機械的強度が高く、組立作業性に優れ、薄型化が可能な鉛蓄電池用セパレータであって、親水性、保液性に優れるため電池寿命が長く、しかもデンドライト成長の抑制効果にも優れ、また、熱融着やメカニカルシール等による袋状セパレータへの加工も容易に行える鉛蓄電池用セパレータと、このような鉛蓄電池用セパレータを用いることによりハイレート特性の向上、長寿命化、大容量化を可能とした鉛蓄電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の鉛蓄電池用セパレータは、ガラス繊維及び有機繊維から構成される鉛蓄

電池用セパレータにおいて、該有機繊維は、表面に無機酸化物をコートした有機繊維であることを特徴とする。

【0012】無機酸化物コート有機繊維は親水性に優れるため、無機酸化物コート有機繊維をガラス繊維と共に併用することにより、機械的強度が高く、かつ、親水性、保液性に優れた鉛蓄電池用セパレータとすることができる。

【0013】本発明では、有機繊維表面の親水性が高いため、比較的多量の有機繊維を用いて機械的強度の向上を図ることができ、電池組立時の負荷によるセパレータの断裂や極板同士の貫通接触による短絡の問題が解消され、薄型のセパレータであっても良好な作業性で電池の組立を行える。

【0014】また、比較的多量の有機繊維を用いて、例えば、有機繊維をセパレータの外側に配置することにより、熱融着やメカニカルシール等による袋状セパレータへの加工も容易に行えるようになる。

【0015】また、無機酸化物がセパレータ内に充填されることで、デンドライト成長も抑制され、耐短絡性が向上する。

【0016】本発明において、鉛蓄電池用セパレータ中の無機酸化物コート有機繊維の含有割合は1〜95重量％であることが好ましい。

【0017】また、ガラス繊維としては平均繊維径2μm以下の微細ガラス繊維が好ましく、有機繊維の平均繊維径は0.2〜30μmであることが好ましい。

【0018】有機繊維にコートとする無機酸化物としては、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、シリカ、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化亜鉛、チタン酸カリウム及び酸化マンガンよりなる群から選ばれた1種又は2種以上、好ましくはシリカが挙げられる。

【0019】有機繊維は、表面に無機酸化物微粒子の集合による多孔質層が形成されていることが好ましく、この場合において、無機酸化物の微粒子の粒径が1〜100nmであり、多孔質層の厚みが10nm以上で有機繊維の繊維径の1/4以下であることが好ましい。

【0020】本発明で用いる有機繊維としては、ポリオレフィン系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維及び天然パルプ繊維よりなる群から選ばれた1種又は2種以上が挙げられ、これらのうち、耐酸性の高いポリオレフィン系繊維、特にポリプロピレン又はポリエチレン繊維が好適である。

【0021】無機酸化物コート有機繊維において、無機酸化物と有機繊維との合計重量に対する無機酸化物の重量割合は3〜30重量％であることが好ましい。

【0022】本発明の鉛蓄電池用セパレータは、

① ガラス繊維と無機酸化物コート有機繊維とを混合し、抄造してなるセパレータ或いは、

② ガラス繊維マットと無機酸化物コート有機繊維の不織布とを積層してなるセパレータとすることができる。

【0023】本発明の鉛蓄電池は、このような本発明の鉛蓄電池用セパレータを用いて構成されたものであり、セパレータの薄型化によるハイレート特性の向上と、長寿命化、大容量化が可能である。

【0024】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0025】本発明で用いるガラス繊維は、平均繊維径が $2\mu\text{m}$ 以下の微細ガラス繊維、例えば平均繊維径 $0.6\sim 1\mu\text{m}$ の微細ガラス繊維が好ましい。ガラス繊維の平均繊維径が $2\mu\text{m}$ を超えると、液保持力や抄造性等が低下する。

【0026】この微細ガラス繊維は、鉛蓄電池の電解液の硫酸と接触することから、耐酸性ガラス繊維、特に耐酸性が良好な含アルカリガラス繊維が好ましい。

【0027】なお、ガラス繊維は、組成や繊維径の異なるものを2種以上混合して使用しても良い。

【0028】一方、有機繊維としては、ポリオレフィン系繊維、ポリエステル系繊維、ポリアミド系繊維、天然繊維等を用いることができ、これらのうち、電解液の硫酸水溶液（比重＝約1.3）に対する耐酸性に優れたポリオレフィン系繊維、特にポリプロピレン又はポリエチレン繊維等が好ましい。有機繊維としては、これらの1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して用いても良い。

【0029】有機繊維の繊維径には特に制限はないが、平均繊維径 $0.2\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。有機繊維の平均繊維径が $0.2\mu\text{m}$ より細い場合は、得られるセパレータの密度が大きくなり過ぎ、電解液が入る空間が小さくなる。また、有機繊維の平均繊維径が $30\mu\text{m}$ より太い場合は、得られるセパレータの比表面積が小さくなり、電解液保液性が悪くなる。

【0030】有機繊維は繊維状態で使用しても良く、不織布又は織布などのシート状として使用しても良い。

【0031】有機繊維にコートする無機酸化物としては、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、シリカ、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化亜鉛、チタン酸カリウム、酸化マンガン等の1種又は2種以上を用いることができ、これらのうち、耐酸性の高いものが好ましく、とりわけシリカが好適である。

【0032】即ち、電解液（硫酸水溶液）中で無機酸化物が溶解すると、親水性向上の効果が低下するため、耐酸性に優れた無機酸化物が好ましい。ただし、無機酸化物が溶解しても微量であれば電解液に影響を与えることもないため、無機酸化物の若干の溶出は問題とならない。

【0033】なお、本発明において、有機繊維にコートする無機酸化物としてシリカが好適な理由は次の通りである。即ち、シリカは電解液（硫酸水溶液）に少量溶解して、電解液の粘性を多少上昇させる。この粘性の上昇によって、電解液の成層化（電池の上部と下部で電解液比重が異なる現象）が抑制される。この抑制効果は、高温時（ 50°C 以上）に特に有効に作用し、電池の長寿命化に貢献する。

【0034】このような無機酸化物は、有機繊維の表面に無機酸化物の微粒子の集合による多孔質層を形成していることが好ましい。このような多孔質層であれば、多孔質層の空隙に電解液を取り込んで良好な保液性を得ることができる。この場合、無機酸化物の微粒子は粒径が $1\sim 100\text{nm}$ 、特に $5\sim 50\text{nm}$ であり、形成された多孔質層の厚みは 10nm 以上特に 20nm 以上で、有機繊維の繊維径の $1/4$ 以下特に $1/6$ 以下であることが好ましい。粒径 1nm 未満の微粒子は製造が困難であり、 100nm を超えるものでは、有機繊維表面から剥離し易く、また、形成される多孔質層の均質性も劣るものとなる。多孔質層の厚みが 10nm 未満では、多孔質層に取り込める電解液量が少なく、有機繊維の繊維径の $1/4$ を超える厚い層では、多孔質層が剥離し易くなる。

【0035】このような無機酸化物の微粒子よりなる多孔質層が形成された有機繊維は、無機酸化物の微粒子の分散液中有機繊維を浸漬するなどして、この分散液を有機繊維に付着させ、その後乾燥することにより容易に製造することができる。これにより、バインダーを使用することなく有機繊維の表面に無機酸化物微粒子を強固に付着させて、無機酸化物の多孔質層を形成することができる。ここで、無機酸化物の微粒子の分散液を調整するための分散媒としては、水及び/又は有機溶剤が挙げられ、特にエタノール、2-プロパノール等のアルコール、又はこれらのアルコールと水との混合液が好適である。

【0036】有機繊維を不織布又は織布等のシート状で用いる場合、このようにして有機繊維に無機酸化物微粒子の多孔質層を形成する処理は、予め有機繊維をシート状とした後行っても良く、繊維状態で多孔質層を形成した後、これを不織布又は織布に成形しても良い。

【0037】有機繊維への無機酸化物の付着量は、有機繊維及び無機酸化物の比重により異なるものとなり一概に特定することはできないが、有機繊維の表面を均一にコートすることができる量である量であれば良い。無機酸化物の付着量が少な過ぎると有機繊維の親水性が現れ、親水性が十分でないために電解液の保液性、吸液性の向上効果が得られない。無機酸化物の付着量が多いと、例えば有機繊維をシート状とした後、前述の方法で無機酸化物を付着させる場合には、有機繊維のシートの空隙が無機酸化物で埋められて電解液が入る空隙が失わ

れてしまうため、かえって保液性が低下し好ましくない。ただし、予め無機酸化物を付着させた有機繊維をシート状とする場合には、このような問題は起きないため、無機酸化物の付着量を多くする場合には、予め無機酸化物を付着させた有機繊維をシート状に成形するのが好ましい。

【0038】例えば、有機繊維としてポリプロピレン繊維を用い、無機酸化物としてシリカを用いた場合には、シリカは、ポリプロピレン繊維とシリカとの合計重量に対して3〜30重量%となるように付着させるのが好ましい。

【0039】本発明において、セパレータ中の無機酸化物コート有機繊維の含有割合は、1〜95重量%とするのが好ましい。この範囲よりも無機酸化物コート有機繊維が少ないと、有機繊維を配合したことによる機械的強度の向上効果を十分に得ることができず、この範囲よりも多いと、相対的にガラス繊維の含有割合が減少するため、ガラス繊維による優れた親水性、保液性が得られない。即ち、無機酸化物コート有機繊維は、無機酸化物をコートすることで親水性が改善されているものの、ガラス繊維、特に平均繊維径2 μ m以下の微細ガラス繊維に比べると、その親水性は十分であるとは言えず、従って、本発明においては、ガラス繊維を必須とし、親水性、保液性の確保のために、ガラス繊維を適量で用いることが好ましい。

【0040】このような無機酸化物コート有機繊維と、ガラス繊維とで構成される本発明の鉛蓄電池用セパレータは、有機繊維とガラス繊維との混合層よりなるものであっても良く、有機繊維層とガラス繊維層との積層体であっても良く、例えば次のようにして製造される。

① ガラス繊維と無機酸化物コート有機繊維とを混合し、常法に従って抄造することにより、ガラス繊維と有機繊維との混抄マットよりなるセパレータを得る。このセパレータは、厚さ0.1〜1.5mmであることが好ましい。

② ガラス繊維を用いて常法に従って抄造することにより得たガラス繊維マットと、無機酸化物コート有機繊維を用いて常法に従って抄造することにより得た不織布とを積層して二層構造のセパレータを得る。ここで、ガラス繊維マットは厚さ0.1〜1.5mmで、密度0.1〜0.25g/cm³、無機酸化物コート有機繊維の不織布は厚さ0.05〜0.4mmであることが好ましい。また、この場合、ガラス繊維マットと有機繊維の不織布とは単に重ね合わせたのみでも良く、接着剤で貼り合わせたり、或いはプレスロール等で機械的に接合しても良い。ガラス繊維マットと有機繊維の不織布との積層枚数には特に制限はない。また、ガラス繊維マットと上記①の混抄マットとを積層したものであっても良く、有機繊維不織布と上記①の混抄マットとを積層したものであっても良い。

【0041】セパレータに、熱融着法やメカニカル法により電極袋詰のための加工を行う場合には、上記②の方法で、無機酸化物コート有機繊維の層又は無機酸化物コート有機繊維を多く含有する層と、ガラス繊維の層又はガラス繊維を多く含有する層との積層構造とし、無機酸化物コート有機繊維の層又は無機酸化物コート有機繊維を多く含有する層を加工面とするのが好ましい。

【0042】なお、本発明の鉛蓄電池用セパレータは、ガラス繊維に無機酸化物コート有機繊維を配合することで、機械的強度の向上、親水性の確保を図るものであり、本発明の目的を損なわない範囲でガラス繊維及び無機酸化物コート有機繊維以外の成分が含有されていても良い。

【0043】本発明の密閉型鉛蓄電池は、このような本発明のセパレータを用いて、常法に従って製造される。

【0044】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0045】なお、実施例及び比較例におけるセパレータの物性及び特性値の測定方法は次の通りである。

① 厚さ(mm)：試料を厚み方向に19.6kPaの圧力で押圧した状態で測定した厚みT(SBA4501)を求めた。

② 密度(g/cm³)：試料を19.6kPaの圧力で押圧した状態で測定した厚みTと、電子天秤にて測定した試料重量Wと、試料面積Sから、「W/(T×S)」として算出した。

③ 引張強度(N/10mm²)：SBA4501により測定した。

④ 貫通強度(相対値)：太さ1mmで球状の先端を有するニードルを、固定した試料に対して垂直方向に120mm/minの速度で押し付け、貫通する際の最大荷重を測定した。本測定値はニードル先端の微小な形状差に影響されるので、比較例1の試料の測定値に対する相対値(比較例1の測定値を100とする。)で評価した。

⑤ 吸液速度(mm/min)：試料を垂直にしてその下部を比重1.30の希硫酸に浸漬し、浸漬時より1分間に上昇する液位を測定することにより求めた。

⑥ 電気化学的短絡時間(相対値)：2つの平板鉛電極板(面積=約7mm²)の間に、厚み0.5mmのセパレータを挟んで配置し、硫酸鉛の飽和水溶液中に浸漬し、2.94Paの圧迫力を加えた状態で、これに一定電圧10Vを印加する。負極より成長した金属鉛(デンドライト)が正極に到達すると、電極間の抵抗値が急激に減少するので、この時間を測定した。本測定値は、比較例1の試料の測定値に対する相対値(比較例1の測定値を100とする。)で評価した。

【0046】実施例1

ポリオレフィン系繊維（平均繊維径 $1.2\mu\text{m}$ のポリプロピレン繊維）を用いて抄紙法により、厚さ 0.13mm の不織布を製造した。この不織布をシリカ微粒子（平均粒径 20nm ）のエタノール分散液中に浸漬した後、 50°C で乾燥させて、繊維表面にシリカ微粒子の多孔質層を形成した不織布を製造した。シリカ微粒子の付着量は、シリカ微粒子とポリオレフィン系繊維との合計重量に対して $10\text{重量}\%$ であった。

【0047】別に、微細ガラス繊維（平均繊維径： $1.0\mu\text{m}$ ）のみを抄紙して厚さ 0.20mm で密度 $0.14\text{g}/\text{cm}^3$ のガラス繊維マットを製造した。

【0048】このシリカコートポリオレフィン系繊維の不織布とガラス繊維マットとを重ね合わせてセパレータとした。このセパレータのガラス繊維とシリカコート有機繊維との含有割合は表1に示す通りである。

【0049】このセパレータについて各種物性及び特性を測定し、結果を表1に示した。

【0050】実施例2

実施例1において、シリカコートポリオレフィン系繊維不織布の製造に当たり、シリカ微粒子の分散液中のシリカ濃度を高め、シリカ微粒子の付着量をシリカ微粒子とポリオレフィン系繊維との合計重量に対して $30\text{重量}\%$ としたこと以外は同様にしてシリカコートポリオレフィン系繊維の不織布を製造し、同様にガラス繊維マットと重ね合わせてセパレータとした。このセパレータのガラス繊維とシリカコート有機繊維との含有割合は表1に示す通りである。

【0051】このセパレータについて各種物性及び特性を測定し、結果を表1に示した。

【0052】比較例1

実施例1におけるガラス繊維マットの製造方法と同様にして、厚み 0.30mm のガラス繊維マットを製造し、ガラス繊維のみのセパレータとした。

【0053】このセパレータについて各種物性及び特性を測定し、結果を表1に示した。

【0054】比較例2

実施例1の不織布の製造において、シリカコート処理を行っていないポリオレフィン系繊維を用いたこと以外は同様にして厚み 0.13mm のポリオレフィン系繊維の不織布を製造し、このポリオレフィン系繊維の不織布のみのセパレータとした。

【0055】このセパレータについて各種物性及び特性を測定し、結果を表1に示した。

【0056】比較例3

実施例1におけるシリカコートポリオレフィン系繊維の不織布の製造方法と同様にしてシリカコートポリオレフィン系繊維の不織布を製造し、シリカコートポリオレフィン系繊維の不織布のみのセパレータとした。

【0057】このセパレータについて各種物性及び特性を測定し、結果を表1に示した。

【0058】比較例4

比較例2と同様にしてポリオレフィン系繊維の不織布を製造し、このポリオレフィン系繊維の不織布を実施例1と同様にして製造したガラス繊維マットと重ね合わせてセパレータとした。このセパレータのガラス繊維と有機繊維との含有割合は表1に示す通りである。

【0059】このセパレータについて各種物性及び特性を測定し、結果を表1に示した。

【0060】

【表1】

例			実施例		比較例			
			1	2	1	2	3	4
セパレータ構成	ポリレフィン系 繊維の不織布	厚さ (mm)	0.13	0.13	-	0.13	0.13	0.13
		シリカ付着量 (重量%)	10	30	-	0	10	0
		密度 (g/cm ³)	0.45	0.58	-	0.41	0.45	0.41
	ガラス繊維 マット	厚さ (mm)	0.20	0.20	0.30	-	-	0.20
		密度 (g/cm ³)	0.14	0.14	0.14	-	-	0.14
	重量割合 (重量%)	ポリレフィン系 繊維の不織布	65	73	0	100	100	65
セパレータの 物性及び特性			ガラス繊維 マット	32	27	100	0	0
			35					
	厚さ (mm)		0.33	0.33	0.30	0.13	0.13	0.33
	密度 (g/cm ³)		0.26	0.31	0.14	0.41	0.45	0.25
	引張強度 (N/10mm ²)		145	133	2	345	320	150
	貫通強度 *		650	650	100	600	620	640
	吸液速度 (mm/min)		55	60	48	4	20	35
	電気化学的短絡時間 *		6000	8000	100	150	150	90

*比較例1の測定値を100とした相対値

【0061】表1より次のことが明らかである。

【0062】即ち、実施例1、2と比較例1、4とを比較することにより、有機繊維を使用することで、引張強度及び貫通強度が大幅に向上することがわかる。また、有機繊維としてシリカコート有機繊維を用いた実施例1、2では、有機繊維を用いたことによる顕著な親水性の低下は認められず、むしろ、親水性が向上している。

【0063】また、実施例1、2と比較例1、2とを比較することによりシリカコート有機繊維を用いることでセパレータの耐短絡性も大きく向上していることがわかる。

【0064】また、実施例1、2と比較例3とを対比することにより、シリカコート有機繊維を用いてもガラス繊維を用いないと、十分な親水性は得られないことがわかる。即ち、比較例1の微細ガラス繊維からなるセパレータは、実施例1及び2のセパレータと比較して、その密度が半分程度であるにも関わらず、その吸液速度は少し劣る程度である。このことから、微細ガラス繊維は、比表面積当たりで考えれば、シリカコート有機繊維より

も電解液保液性が高いといえる。従って、比較例3のように、シリカコート有機繊維のみを用いたセパレータでは、親水性において十分な特性が得られない。

【0065】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の鉛蓄電池用セパレータ及びそれを用いた鉛蓄電池によれば、次のような優れた効果が奏される。

① 無機酸化物コート有機繊維の配合で、親水性を低下させることなく機械的強度の向上を図ることができ、セパレータを薄型化した場合のセパレータの断裂や電極の貫通接触が防止され、電池の組立作業性も向上する。このため、セパレータの薄型化による鉛蓄電池のハイレート特性の向上が可能となる。

② 無機酸化物がセパレータ内部に充填されることで、親水性、耐短絡性が向上し、鉛蓄電池の容量及び寿命特性が向上する。

③ 有機繊維の配合により、熱融着法やメカニカル法等による電極袋詰め加工にも容易に対応できる。

フロントページの続き

(72)発明者 麻田 篤志
大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番28号
日本板硝子株式会社内

Fターム(参考) 5H021 BB12 CC02 EE04 EE22 EE28
HH01 HH03
5H028 AA05 EE05 EE06 EE08 EE10
HH01 HH05